

ОСОБЕННОСТИ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЭТИЛЕН-ФИБРОИН

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 31а, г. Баку, Az1143, Республика Азербайджан*

Введение. Создание активных полимерных композиционных материалов с улучшенными пьезо-, пироэлектрическими и электретными свойствами стимулирует проведение экспериментальных работ по изучению степени взаимодействия полимера с наполнителями, а также связи между молекулярной подвижностью макромолекул на границе фаз с наполнителями и особенностями поляризационных процессов в них.

В последнее время для анализа динамической структуры полимеров и композиционных материалов на их основе наряду с такими традиционными методами, как механическая спектрометрия, ЯМР, ЭПР диэлектрические испытания, электретно-термический анализ (ЭТА) и др., успешно применяется и метод радиотермолюминесценции (РТЛ) [1–4]. Под динамической структурой понимается молекулярная подвижность структурных элементов, играющих роль кинетических единиц в релаксационных процессах.

Как показали предыдущие работы [5–6], одним из эффективных способов модификации структуры и свойств полимеров является введение наполнителей органической природы. Известно также [4], что обработка ионизирующим излучением композиционных материалов открывает новые возможности в этом направлении. С другой стороны, стабильность вышеназванных электроактивных свойств полимерных композитов определяется релаксационными процессами, происходящими при нагревании образца и связанными с молекулярной подвижностью, а также включающими движение отдельных больших и малых кинетических единиц полимеров. В этом отношении интересно и важно как с теоретической, так и с практической точки зрения изучение влияния полярной органической добавки на релаксационные процессы и электроактивные свойства композитов. Известно, что важные для свойств полимеров характеристики закладываются при синтезе [7, 8], поэтому исследования следует начать с исходного полимера.

Исходя из вышеизложенного, для исследования воспользовались и ЭТА, который чрезвычайно чувствителен к любым изменениям в образце и позволяет получать информацию об интенсивности релаксационных процессов в композиционных многофазных системах. Кривая РТЛ полимера представляет собой ряд пиков свечения, возникающего в результате рекомбинации стабилизированных в процессе облучения при низкой температуре зарядов. Пики свечения появляются при увеличении скорости рекомбинации зарядов в интервале релаксационного или фазового переходов в полимере, поэтому положение пиков свечения (пиков РТЛ) тесно связано с состоянием аморфных областей в полимере, в частности с положением релаксационных и фазовых переходов [1–4].

В данной работе излагаются результаты исследования радиотермолюминесценции и электретных свойств ПЭВП (и композитов на его основе), содержащего распределенную в объеме полярную органическую добавку фиброина натурального шелка (до 50% об.) с химической формулой $C_{15}H_{23}N_5O_6$.

Экспериментальная часть. Образцы в виде диска толщиной (100–150) мкм получали из гомогенной смеси порошков полимер-фиброин. Полимерной фазой служил ПЭВП. Образцы для исследований помещали на дно нержавеющей чашки диаметром 8 мм, покрывали нержавеющей сеткой для выхода света. Перед облучением образцы в чашках вакуумировали в стеклянной ампуле при давлении $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па, запаивали ее и охлаждали до температуры 77 К погружением в сосуд Дюара с жидким азотом. Время вакуумирования t , необходимое для удаления растворенных в образце газов, определяли в зависимости от толщины пленок по формуле

$$t = h^2/4K,$$

где h – толщина пленок, K – коэффициент диффузии в полимере $\approx 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$ [4].

Облучения проводили γ -излучением Co^{60} на установке К-25 при температуре жидкого азота. Мощность дозы составляла $3,3 \cdot 10^3 \text{ Гр/ч}$. РТЛ снимали на приборе ТЛГ-69М [1] при скорости нагрева 12 град/мин и в интервале температур от 77 до 273 К . Воспроизводимость положения максимумов РТЛ, как правило, составляла $2\text{--}3$ градуса. Свечения образца, регистрировавшиеся в интервале $300\text{--}820 \text{ нм}$ фотоэлектронным умножителем ФЭУ-51, преобразовывались в электрический сигнал, а затем записывались на ленту электронного самописца. Температура образца регистрировалась термомпарой медь-константан.

Для исследования короноэлектретов использовали образцы диаметром 40 мм , которые перед началом эксперимента тщательно обезжировали. Их поляризация со стороны неметаллизированной поверхности осуществлялась отрицательной короной при напряжении 7 кВ на основе системы металлических игл, расположенных вертикально на расстоянии 1 см от поверхности образца. Время поляризации составляло 300 секунд. Электретная разность потенциалов определялась сразу же после поляризации и стабилизации (через 30 суток) компенсационным методом.

Результаты и их обсуждение. На рис.1 приведены спектры термолюминесценции фиброина натурального шелка и ПЭВП (кривые 1 и 2), а также полученных на их основе композитов (кривые 3–6) с различным объемным содержанием фиброина, облученного при дозе $1 \cdot 10^4 \text{ Гр}$. В температурном интервале ($100\text{--}273$) К кривая высвечивания РТЛ исходного ПЭВП, не содержащего растворенного кислорода, имеет два максимума при температурах $150, 220 \text{ К}$ и перегиб в районе 190 К . Переход, наблюдающийся при 150 К (ярко выраженный низкотемпературный пик), по положению и величине энергии активации, которая составляет $0,13\text{--}0,15 \text{ эВ}$, относится к движению нескольких метиленовых групп в аморфных областях полиэтилена. Слабовыраженный высокотемпературный второй пик в области стеклования при 220 К обусловлен подвижностью сегментов в различных структурных областях (аморфная фаза, межфазный слой и аморфные участки в лучах сферолитов). В случае чистого фиброина натурального шелка наблюдали широкую кривую РТЛ с максимумом при 168 К . Интенсивность J свечения при этом намного меньше интенсивности свечения ПЭВП.

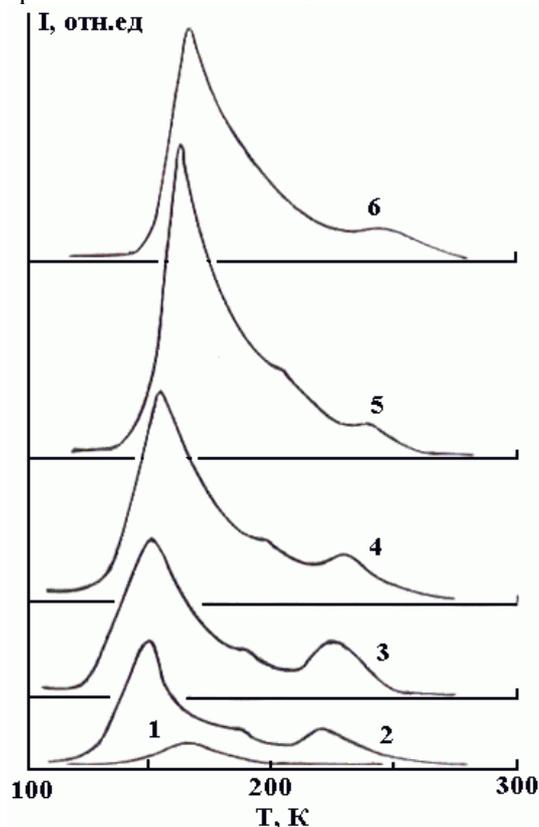


Рис. 1. Радиотермолюминесценция фиброина натурального шелка, ПЭВП и композитов на их основе: 1 – фиброин натурального шелка; 2 – ПЭВП; 3 – ПЭВП + 5% об.фиброин; 4 – ПЭВП + 10% об.фиброин; 5 – ПЭВП + 30% об.фиброин; 6 – ПЭВП + 50% об.фиброин. Поглощенная доза – $1 \cdot 10^4 \text{ Гр}$

Модификация ПЭВП введением фиброина натурального шелка приводит к следующим изменениям на кривых РТЛ: до 30% об. содержания наполнителя в ПЭВП значительно увеличивает интенсивность свечения в низкотемпературной области, при этом происходит смещение температуры максимума свечения и наблюдаемого перегиба в сторону более высоких температур (от 150 до 162 К и от 190 до 203 К соответственно); при содержании фиброина натурального шелка 50% об. интенсивность свечения уменьшается, температура максимума возрастает до 168 К, а перегиб исчезает; при содержании наполнителя 5% об. пик стеклования при 220 К увеличивается; большое содержание наполнителя приводит к подавлению и сдвигу (до 241 К) пиков стеклования, и при 50% об. этот пик почти полностью исчезает.

Введение наполнителя в полиолефины приводит к химическому и физическому изменению молекулярной структуры полимеров. В частности, макромолекулы в наполненных полиолефинах могут иметь определенное количество перенапряженных связей. Характер изменения тех или иных свойств в композиции зависит в основном от доли полимера, находящегося в граничных слоях, от степени межмолекулярного взаимодействия в данной системе и гибкости цепей полимера.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности пиков от содержания фиброина в полимере $J = f(C)$ для низкотемпературного максимума свечения. Видно, что при введении до 30% об. фиброина в полимер интенсивность свечения последнего растет, а затем уменьшается. Такая сложная зависимость интенсивности свечения от содержания наполнителя объясняется следующим образом: интенсивность света при определенной температуре пропорциональна скорости рекомбинации электронов:

$$J \sim \Phi \frac{dn}{dt}.$$

Здесь Φ – доля электронов, вызывающих эмиссию света. Большинство электронов, обуславливающих люминесценцию облученного композита, высвобождаются при разрушении полостей ловушек. Выходит, что до 30% об. содержания наполнителя число ловушек для электронов растет, а затем происходит разрушение электронных ловушек, и, следовательно, число электронов, захваченных на ловушках, уменьшается, что приводит к уменьшению интенсивности свечения.

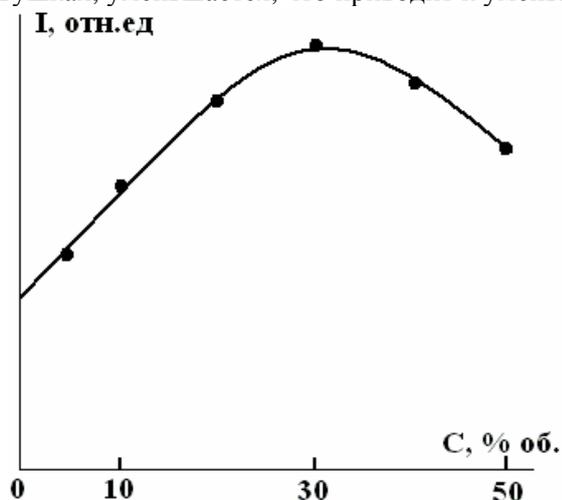


Рис. 2. Зависимость интенсивности низкотемпературного пика РТЛ от объемного содержания фиброина натурального шелка

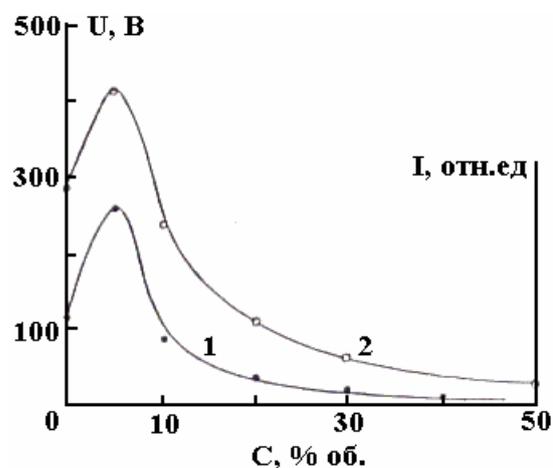


Рис. 3. Зависимости интенсивности пика стеклования (кривая 1) и стабилизированной электретной разности потенциала (кривая 2) коронозэлектретов композита ПЭВП + фиброин. Поглощенная доза – $1 \cdot 10^4$ Гр.; режим поляризации $U_n = 7$ кВ, $t_n = 300$ с

С увеличением объемного содержания наполнителя и, следовательно, доли полимера, находящегося в граничных слоях, уменьшается молекулярная подвижность полимерных цепей и их кинетических единиц, ответственных за формирование РТЛ. Это и обуславливает сдвиг низкотемпературного пика свечения.

Сдвиг пиков стеклования в сторону высоких температур при большом содержании наполнителя связан с резким возрастанием числа перенапряженных химических связей, а также с усилением понижения сегментальной подвижности макромолекул вблизи твердой поверхности наполнителей, что обуславливает уменьшение скорости рекомбинации электронов, и в итоге при содержании фиброина $C = 50\%$ об. пик стеклования исчезает.

Исследования электретных свойств композиции ПЭВП+фиброин натурального шелка показали, что введение наполнителя монотонно уменьшает первоначальную разность потенциалов U_0 , а стабилизированная разность потенциалов U имеет экстремальный характер, а именно – сначала U растет, достигает максимума при концентрации 5% об., а затем уменьшается и становится даже меньше, чем U электрета из исходной матрицы ПЭВП (рис. 3, кривая 1). Можно предполагать, что электретная разность потенциалов, являющаяся суперпозицией поля инжектированных зарядов и ориентированных по полю диполей фиброина, сначала растет, достигает максимума, а затем уменьшается за счет роста концентрации ориентированных диполей фиброина в композите. Ясно, что при больших содержаниях фиброина дипольно ориентационная поляризация может полностью компенсировать поле инжектированных зарядов (гомозарядов), что и наблюдается экспериментально. Следует также отметить, что при уменьшении доли полимера в композите уменьшается и концентрация локализованных зарядов, в поле которых происходит ориентация диполей фиброина.

Временная зависимость электретной разности потенциала U показала, что электрет из композита ПЭВП+ 5% об. фиброин является достаточно стабильным и может представлять интерес для практического применения.

Зависимость интенсивности высвечивания в области стеклования композита ПЭВП+фиброин также имеет экстремальный характер (рис. 3, кривая 2) с максимумом при 5% об. содержания фиброина. Это показывает, что при объемном содержании фиброина $C = 5\%$ об. структурные изменения, которые происходят в полимерной фазе при ее наполнении, определяющие спектр локализованных уровней в квазизапрещенной зоне полимера, являются оптимальными с точки зрения стабилизации зарядов (образуются достаточно глубокие центры захвата зарядов со сравнительно высокой энергией активации). Этим и объясняются более стабильные электретные свойства композита ПЭВП + 5% об. фиброина.

Заключение. Таким образом, установлено, что изменения молекулярной структуры ПЭВП введением в нее фиброина натурального шелка и радиационного модифицирования проявляют себя в изменениях спектров РТЛ. Комплексное исследование РТЛ и электретных свойств композитов ПЭВП+фиброин показало, что изучением РТЛ спектров композитов можно прогнозировать формирование в них высокого электретного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермоллюминесценция полимеров. М., 1991. 128 с.
2. Казаков В.П., Коробейникова В.М., Рыкова В.В. Радиотермоллюминесценция алкилсульфоксидов // Химия высоких энергий. 1998. Т.32. № 1. С. 26–30.
3. Аулов В.А., Кучкина И.О., Макаров С.В., Пантюхин А.А., Озерин А.М., Бакеев Н.Ф. Особенности радиотермоллюминесценции реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена // ВМС. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 588–596.
4. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку.: Элм, 2001, 327 с.
5. Багиров М.А., Исмайлова Р.С., Кулиев М.М., Нуриев М.А. Влияние добавок фиброина натурального шелка на зарядное состояние полиэтилена // Знание, сер. Физика, математика, науки о земле. 2004. № 2. С. 42–45.
6. Абасов Т.Ф., Оруджев А.О., Халафов Ф.Р., Кулиев М.М., Рашидов С.Ф. Влияние магнитного поля на изменение электрофизических свойств полиэтилена высокого давления и композиций на его основе // ВМС. Б. 2000. Т. 42. № 6. С. 1060–1064.
7. Joo Y.L., Han O.H., Lee H.K., Song J.K. // Polymer. 2000. V. 41. No 4. P. 1355.
8. Cook J.T.E., Klein P.G., Ward I.M., Brain A.A., Farrar D.F., Rose J. // Polymer. 2000. V. 41. No 24. P. 8615.

Поступила 24.11.06

Summary

In the given work results of research radiothermoluminescence and electrets properties HDPE and composites on his basis, containing the polar organic additive distributed in volume fibroin natural silk (up to 50 % are stated about). Thus it is established, that changes of molecular structure HDPE by introduction in it of fibroin natural silk and radiating modifying, prove in changes of spectra RTL. Complex research RTL and electrets properties of composites HDPE+fibroin has shown, that studying RTL of spectra of composites it is possible to predict formation high electrets conditions in them.